Ueber die Reduktion der Semikarbazone und Darstellung der 1-3-5-Oxytriazole

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

ERNST OESTREICHER

aus Böhm. Leipa

ZÜRICH 1911

Dissert.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.

Stockerstr. 64

Ueber die Reduktion der Semikarbazone und Darstellung der 1-3-5-Oxytriazole

□ □

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VORGELEGT VON

ERNST OESTREICHER

aus Böhm. Leipa

ZÜRICH ✉ 1911
Dissert.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 1. Juni 1911.

Prof. Dr. **R. Fueter**, Prodekan.

Meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0095

Vorliegende Arbeit wurde im zweiten chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. HANS RUPE,

für die Anregung zu dieser Arbeit und seine bewährten Ratschläge, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

Theoretischer Teil.

Es sind bisher verschiedene Methoden zur Darstellung von Semikarbaziden mit Phenylresten bekannt und zwar von Emil Fischer, A. Pinner, Curtius, Rupe, André Kling.

Gelegentlich der Untersuchungen über Hydrazinderivate erhielt E. Fischer[1]) durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf neutrale Salze des Phenylhydrazins, Phenylsemikarbazid

$$C_6H_5 — NH — NH — CO — NH_2$$

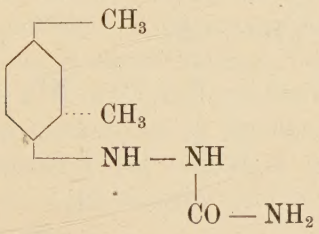
Dieser Körper hat den Sm. 170°. Durch rauchende Salzsäure wird er in Kohlensäure, Phenylhydrazin und Ammoniak gespalten. Mit Natriumnitrit liefert er ein in farblosen Blättchen kristallisierendes Nitrosoderivat

$$C_6H_5 — \underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{N}} — NH — CO — NH_2$$

Dasselbe Semikarbazid und analoge Verbindungen erhielt Pinner[2]) durch Einwirkung von salzsauren Hydrazinen auf Harnstoff. Z. B. Phenylsemikarbazid aus salzsaurem Phenylhydrazin und Harnstoff.

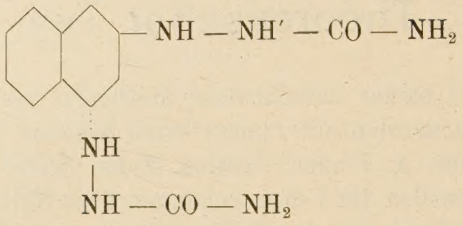
$$C_6H_5 — NH — NH_2HCl + H_2N — CO — NH_2 =$$
$$= C_6H_5 — NH — NH — CO — NH_2 + NH_4Cl$$

Weiters stellte Pinner dar, das p. und o. Tolylsemikarbazid



[1]) Annalen 190, 113.
[2]) B. 21, 1219.

und das α. und β. Naphtylsemikarbazid.



Gelegentlich seiner Untersuchungen über aromatische Hydrazinderivate erhielt Curtius[3]) durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Benzylhydrazin einen Körper von unscharfem Sm.; er vermutete in der Verbindung Benzylsemikarbazid

$$C_6H_5 — CH_2 — NH — NH — CO — NH_2$$

Nach Busch, Opfermann und Walter[4]) kommt ihr jedoch folgende Formel zu

$$\begin{array}{l} C_6H_5 — CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad \alpha N — CO — NH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad \beta NH_2 \end{array}$$

und sie begründeten ihre Annahme durch den Nachweis der freien Hydrazingruppe mit Benzaldehyd. Es bildet sich hierbei Benzaldehydbenzylsemikarbazon

$$\begin{array}{l} C_6H_5 — CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad N — CO — NH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad N \\ \qquad\quad || \\ \qquad\quad CH — C_6H_5 \end{array}$$

[3]) B. 33, 2561. J. pr. Ch. (2) 62, 97.
[4]) B. 37, 2325.

H. Rupe und Labhardt[5]) erhielten ein substituiertes Semikarbazid durch Einwirkung von Diphenylcarbaminsäurechlorid auf Acetylphenylhydrazid.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N\,H - NH - CO - CH_3 \\ \qquad\qquad\quad + \qquad\qquad\qquad\qquad = \\ \qquad\quad Cl - OC - N = (C_6H_5)_2 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad NH - CO - CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 - N - CO - N\,(C_6H_5)_2 \end{array}$$

André Kling[6]) stellte Chloralsemikarbazid dar durch Einwirkung von Chloralhydrat auf Semikarbazid

$$\begin{array}{l} \qquad\quad OH \\ C\,Cl_3 - CH \\ \qquad\quad OH + H\,NH - NH - CO - NH_2 = \end{array}$$

$$= C\,Cl_3 - \overset{OH}{CH} - NH - NH - CO - NH_2 + H_2O$$

Interessant ist die Beobachtung von O. Wideman und Cleve,[7]) dass sich beim Kochen des Acetonsemikarbazons mit starker Ameisensäure Diformylsemikarbazid bildet.

$$(CHO)_2 = N - NH - CO - NH_2$$

Dieses lagert sich jedoch bei allzulangem Kochen in ein Oxytriazol um.

Elektrolytische Reduktion.

Trotzdem die elektrolytische Reduktion der Kondensationsprodukte der Aldehyde und Ketone mit Ammoniak, Hydroxylamin und anderen stickstoffhaltigen Verbindungen bereits durchgeführt ist, z. B. die Reduktion der Oxime in schwefelsaurer Lösung an Bleikatoden zu Aminen,[8])

$$RNOH + 4\,H = RNH_2 + H_2O$$

[5]) B. 33, 246.

[6]) C. 1909 (2) 1229.

[7]) B. 31, 378.

[8]) Böhringer & Söhne D. R. P. 141,346, 1903.

ist an eine elektrolytische Reduktion der jetzt so leicht zugänglichen Semikarbazone noch nicht geschritten worden.

Die Reduktionsmethoden werden hier andere sein müssen, da die Semikarbazone zwar sehr alkalibeständig, jedoch nicht säurebeständig sind. Man wird deshalb in alkalischer oder neutraler Lösung arbeiten müssen. Die elektrolytische Reduktion der Semikarbazone ist deshalb beachtenswert, weil viele der Semikarbazide, sowie auch die daraus leicht zu erhaltenden Oxytriazole physiologischen Wert besitzen und für medizinische Zwecke viel billiger dargestellt werden könnten, als durch die Reduktion mit Natriumamalgam.

Spezieller Teil.

Die Reduktion der Semikarbazone

$$\begin{array}{l} R - CH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N - NH - CO - NH_2 + H_2 \end{array}$$

zu Semikarbaziden

$$\begin{array}{l} R - CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; NH - NH - CO - NH_2 \end{array}$$

auf chemischem Wege, wurde zum erstenmal von Kessler[1]) durchgeführt. Man versuchte mit Aluminiumamalgam, Natrium, Titanchlorid und Natriumamalgam, und es erwies sich Letzteres als am Vorteilhaftesten.

Es lassen sich beliebige Quantitäten reduzieren, der Reaktionsverlauf ist ein verhältnismässig schneller, die Ausbeute eine gute.

[1]) Diss. Kessler 1909.

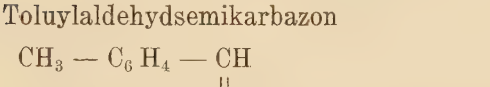
Meine Hauptaufgabe war es, die Grenzen, in welcher die Reaktion verläuft, festzustellen.

Um diese Grenzen zu veranschaulichen, möchte ich alle bisher reduzierten Körper anführen.

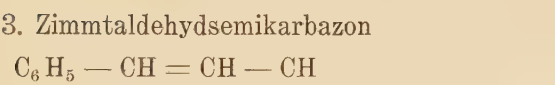
Von Hrn. Kessler[2]) wurden folgende Körper untersucht:

1. Benzaldehydsemikarbazon

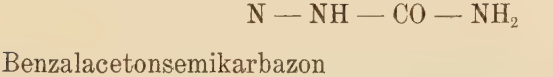
2. p. Toluylaldehydsemikarbazon



3. Zimmtaldehydsemikarbazon



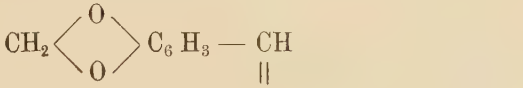
4. Benzalacetonsemikarbazon



Von diesen 4 Körpern gelang es ihm nur das Benzaldehydsemikarbazon und das p. Toluylaldehydsemikarbazon in die Semikarbazide überzuführen.

Von mir wurden untersucht und zwar mit positivem Resultat:

1. Piperonalsemikarbazon



[2]) Diss. Kessler 1909.

2. Acetophenonsemikarbazon

$$C_6H_5 - C(=N - NH - CO - NH_2) - CH_3$$

3. Benzophenonsemikarbazon

$$C_6H_5 - C(=N - NH - CO - NH_2) - C_6H_5$$

4. Salicylaldehydsemikarbazon

Dagegen liessen sich nicht reduzieren:

1. Acetonsemikarbazon

$$CH_3 - C(=N - NH - CO - NH_2) - CH_3$$

2. Acetaldehydsemikarbazon

$$CH_3 - CH(=N - NH - CO - NH_2)$$

3. Valeraldehydsemikarbazon

$$(CH_3)_2 = CH - CH_2 - CH(=N - NH - CO - NH_2)$$

4. Dibenzylketonsemikarbazon

$$C_6H_5 - CH_2 - C(=N - NH - CO - NH_2) - CH_2 - C_6H_5$$

5. Methylglyoxalbisemikarbazon

$$CH_3 - C(=N - NH - CO - NH_2) - CH = N - NH - CO - NH_2$$

6. Semikarbazon der β-Benzoylpropionsäure.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underset{\displaystyle\|}{C} - CH_2 - CH_2 - COOH \\ \qquad\quad N - NH - CO - NH_2 \end{array}$$

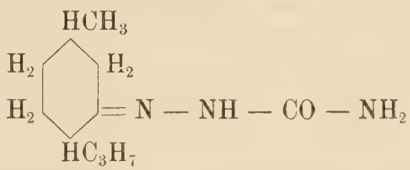
7. Semikarbazon des Aethylesters der Benzoylpropionsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underset{\displaystyle\|}{C} - CH_2 - CH_2 - COOC_2H_5 \\ \qquad\quad N - NH - CO - NH_2 \end{array}$$

8. Chinondisemikarbazon

$$C_6H_4(N - NH - CO - NH_2)_2$$

9. Mentonsemikarbazon



Wir ersehen daraus, dass sich erstens jene, von den Aldehyden abzuleitenden Semikarbazone reduzieren lassen, bei welchem die Gruppe

$$- CH = N -$$

direkt am Benzolring hängt.

Z. B. liessen sich, wie schon früher erwähnt, Piperonalsemikarbazon und Salicylaldehydsemikarbazon leicht, dagegen alle aliphatischen Aldehydsemikarbazone, sowie Zimmtaldehydsemikarbazone nicht zu Semikarbaziden reduzieren.

Die Semikarbazone der Ketone liessen sich nur dann reduzieren, wenn die Gruppe

$$\begin{array}{c} - C - \\ \| \\ N - \end{array}$$

mindestens an einem Benzolkern hing, z. B.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - R \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad N - NH - CO - NH_2 \end{array}$$

So liessen sich Benzophenon — Acetophenon — Desoxybenzoinsemikarbazon leicht, dagegen Ketonsemikarbazone vom Typus des Dibenzylketonsemikarbazones etc. nicht reduzieren.

Interessant ist das Beispiel des Dibenzylketonsemikarbazons; die Gruppe

$$\begin{array}{c} - C - \\ \| \\ N - \end{array}$$

ist hier von den beiden Phenylresten durch je eine CH_2 Gruppe getrennt. Das genügt schon, um das Keton dem rein aliphatischen gleichzustellen und eine Reduktion zu verhindern. Eigentümlich ist noch das Verhalten der Chinonsemikarbazone, welche ebenfalls keine Semikarbazide liefern. Auch das Semikarbazon der β-Benzoylpropionsäure wurde nicht reduziert, obzwar hier die früher genannten Bedingungen erfüllt sind. Schuld daran ist vermutlich die aliphatische Kette

$$CH_2 - CH_2 - COOH$$

mit den zwei CH_2 Gruppen.

Das Semikarbazon des Esters dieser Säure, ist bei den Temperaturen, welche zur Reduktion erforderlich sind, zu leicht verseifbar und bei zu niederer Temperatur wird der Körper überhaupt nicht angegriffen.

Schlussfolgerung: Damit zwei H Atome sich an den ungesättigten Komplex

$$\begin{array}{l} R - C - R' \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N - NH - CO - NH_2 \end{array}$$

anlagern, muss mindestens ein RC_6H_5 sein. Sind R und R′ beide aliphatische Reste, so ist das ganze System so positiv geworden, dass eine Addition der H Atome nicht mehr erfolgt; das ist auch der Fall, wenn R′ eine längere aliphatische Kette vorstellt (β-Benzoylpropionsäure).

Allgemeine Eigenschaften der Semikarbazide und Derivate.

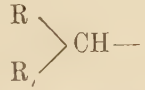
Die Semikarbazide besitzen sämtlich weisse Farbe und haben entweder einen um etwa 50° tiefer liegenden Schmelzpunkt als die dazugehörenden Semikarbazone, oder ihr Schmelzpunkt fällt mit dem des Semikarbazons beinahe zusammen.

Sie sind in Wasser, Aethyl-, Methylalkohol, Pyridin leicht, in Aether, Benzol, Ligroin, Aceton, Toluol, Chloroform unlöslich. Aus Wasser oder Alkohol kristallisieren sie (unter dem Mikroskop betrachtet) in gut ausgebildeten Prismen.

Die Semikarbazide haben basische Natur, die einen mehr, die andern weniger. Z. B. zeigen Diphenylmethylsemikarbazid, Methylphenylmethansemikarbazid, Phenylbenzylmethansemikarbazid ausgeprägt basischen Charakter, indem sie sich leicht in verdünnten Säuren lösen, während o-Oxybenzylsemikarbazid und Methylendioxybenzylsemikarbazid viel schwächere Basen sind und erst beim Erwärmen von verdünnten Säuren gelöst werden.

Die Wasserstoffatome der beiden Imidgruppen zeigen eine bemerkenswerte Verschiedenheit. So reaktionsfähig das eine ist, so wenig reagiert das andere.

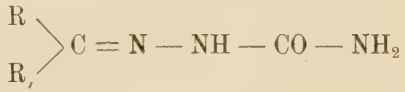
Zweifellos ist, dass das der



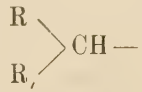
Gruppe benachbarte, als das reaktionsfähige anzusehen ist.

Beweise: Die Semikarbazide

besitzen zwei NH und eine NH_2 Gruppe. Die Wasserstoffatome der, der Carbonylgruppe benachbarten NH^2 und NH Gruppen können nicht reaktionsfähig sein, da ja gewöhnliche Semikarbazone

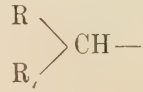


mit Essigsäureanhydrid, Ameisensäure und Natriumnitrit nicht reagieren, also kein Acetyl, Formyl oder Nitrosoderivate geben. Es muss also das der

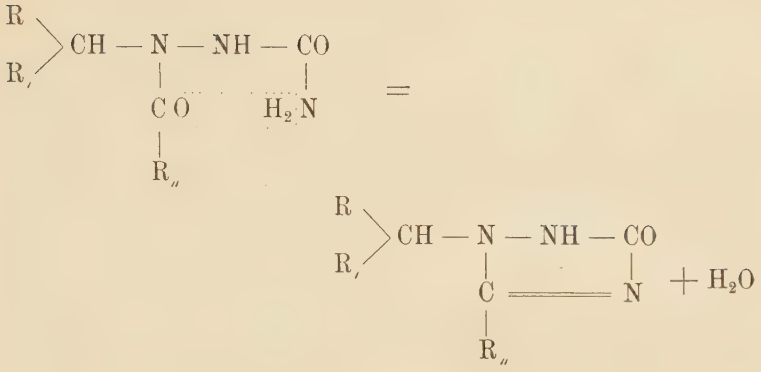


Gruppe benachbarte Imidwasserstoffatom das reaktionsfähige sein.

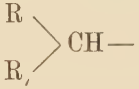
Man konnte auch experimentell nachweisen, dass sowohl Acetyl- wie Formylderivate nicht nitrosierbar und umgekehrt Nitrosoderivate nicht acetylierbar waren. Daraus können wir den Schluss ziehen, dass alle drei Substituenten an der gleichen Stelle in Semikarbazid eingetreten sind. Uebrigens ist von vornherein anzunehmen, dass das von der CO Gruppe entferntere NH das basischere und deshalb das reaktionsfähigere ist. Dass es nun das der



Gruppe benachbarte Imidwasserstoffatom sein muss, folgt auch aus der Triazolbildung.



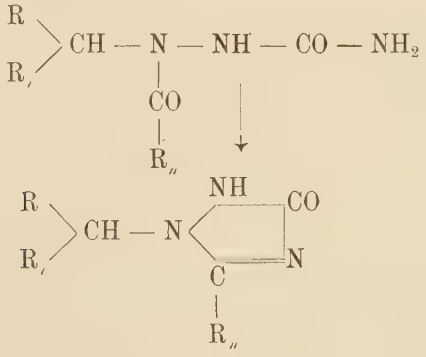
Schlussfolgerung: Es ist damit zweifellos erwiesen, dass das der



Gruppe (wobei R′ auch H sein kann) benachbarte Imidwasserstoffatom das reaktionsfähige ist.

Die Formyl- und Acetylsemikarbazide sind sämtlich weisse Körper, mit beträchtlich höherem Schmelzpunkt als die dazu gehörenden Semikarbazide.

In alkalischer Lösung spalten sie leicht Wasser ab und gehen in Oxytriazole über



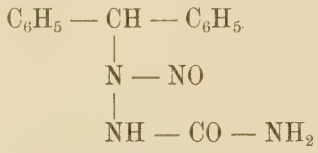
In verdünnten Säuren sind sie sehr schwer oder gar nicht

löslich. Verdünnte Alkalien lösen leicht, und zwar Natronlauge, leichter als Soda, oder Amoniak. Sie lösen sich leicht in Methyl-, Aethylalkohol, Wasser und Pyridin; in Aether, Benzol, Aceton, Toluol sind sie unlöslich.

Der Schmelzpunkt der Acetyl- und Formylderivate fällt oft nahe zusammen, z. B. Formyl- und Acetylmethylendioxybenzylsemikarbazid; das erste schmilzt bei 204,5°, das zweite bei 203—204°.

Man erhielt jedoch aus ihnen zwei verschiedene Oxytriazole und ein Fallen des Misch-Schmelzpunktes weist auf die Verschiedenheit der Körper hin.

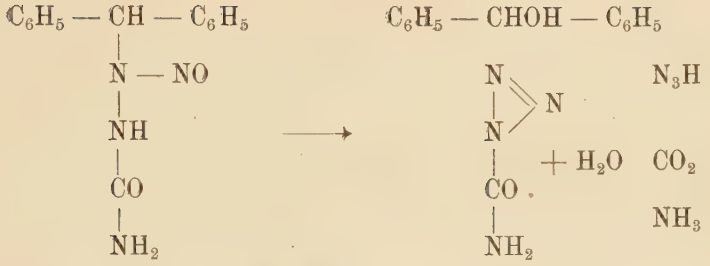
Das Imidwasserstoffatom kann auch durch eine Nitrosogruppe ersetzt werden. So liefert Diphenylmethylsemikarbazid den Nitrosokörper.



Dieser Körper zeigt eine auffallende Beständigkeit gegen Alkalien. Selbst beim Kochen tritt noch keine Zersetzung ein. Er besitzt schwach saure Eigenschaften, im Gegensatz zu den meist neutralen Nitrosaminen. Er ähnelt in gewisser Beziehung den von Thiele[3]) dargestellten Nitroso-Harnstoff-Abkömmlingen, z. B. dem Nitrosourethan mit starksauren Eigenschaften.

Durch Säuren wird das Nitrosoderivat gespalten. Konzentrierte Salz- oder Schwefelsäure zersetzt den Nitrosokörper schon in der Kälte. Verdünnte Schwefelsäure beim Erhitzen. Am Geruch konnte man erkennen, dass Stickstoffwasserstoffsäure entweicht. Die Spaltung, welche nicht näher untersucht wurde, wird wahrscheinlich folgendermassen verlaufen:

[3]) A. 280, 283.

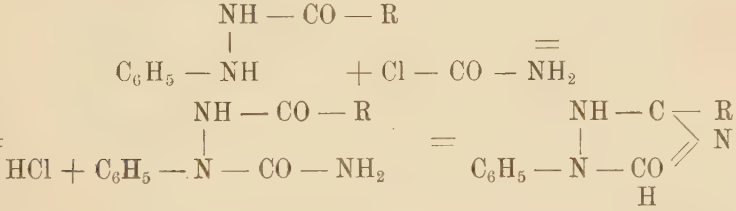


Nitrosodiphenylmethylsemikarbazid ist in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Aceton, Chloroform leicht, in Wasser unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Phenol gibt er die Liebermann'sche Reaktion.

Die Lösung in konzentrierter Kali- oder Natronlauge erstarrt beim Abkühlen. Es scheidet sich wahrscheinlich das in konzentrierter Lauge schwer lösliche Alkalisalz ab. Beim vorsichtigen Neutralisieren erhält man den unveränderten Nitrosokörper zurück.

Die Oxytriazole.

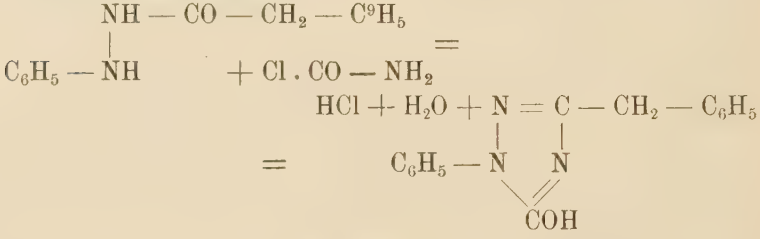
Rupe Labhardt[4]) kamen zu einer Synthese von Phenyloxytriazolen, indem sie Harnstoffchlorid auf β Acidylphenylhydrazine einwirken liessen.



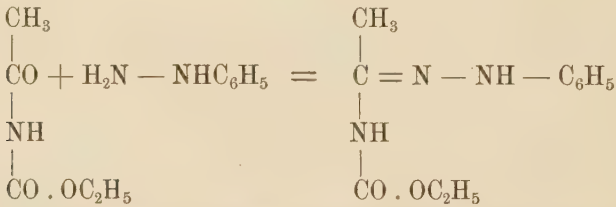
Diese Methode versagte jedoch, als für R ein rein aromatischer Rest angewandt wurde. Rupe Labhardt nahmen an, dass hier ein Fall sterischer Hinderung vorliege.

[4]) R 33, 233.

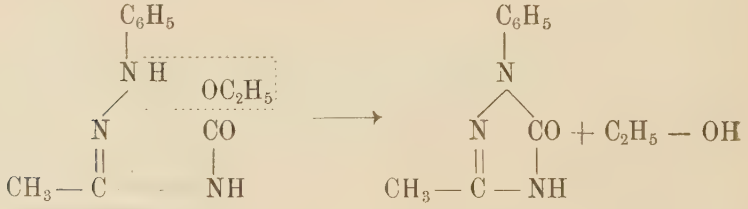
Infolge weiterer Arbeiten kamen Rupe-Metz[5]) zu dem Schluss, dass dieses Versagen der Reaktion nicht einer sterischen Hinderung, sondern dem negativen, ungesättigten Charakter des Benzolkernes zuzuschreiben sei. Nahmen sie nämlich, statt Benzol, Hexahydrobenzol, so ging die Reaktion glatt. War R jedoch ein aliphatischer Rest, so wurde die Ausbeute umso schlechter, je ungesättigter der Rest R war. Um die Reaktion mit Phenylresten durchzuführen, genügte es, zwischen die Gruppe CO und dem Phenylrest eine CH_2 Gruppe einzuschieben. Z. B.



Americo Andreocci[6]) erhielt durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylurethan das Acetylurethanphenylhydrazid

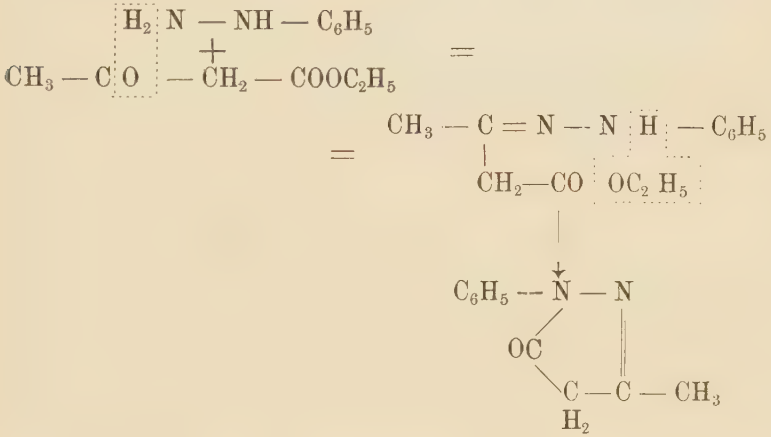


das durch siedendes Wasser Alkohol abspaltet und in ein 1—3-Oxytriazol übergeht.



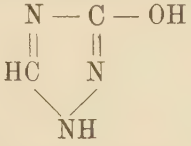
[5]) B. 36. 1090.
[6]) B. 22, R 737.

Diese Bildungsweise erinnert an die Bildung von 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon

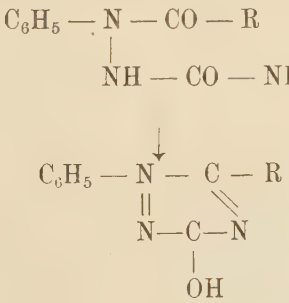


(Acethylurethan ist Acetessigester, in welchem die CH_2 Gruppe durch die NH Gruppe ersetzt ist).

O. Wiedman und Cleve[7]) erhielten durch Kochen von Acetonsemikarbazon mit starker Ameisensäure Oxytriazol



Weiter erhielt Wiedman 1-Phenyl-3-Oxytriazole aus den Säurederivaten des Phenylsemikarbazids mit verdünnter Kalilauge



[7]) B. 31, 378.

Diese Reaktion ist es, die der von mir gefundenen sehr nahe steht.

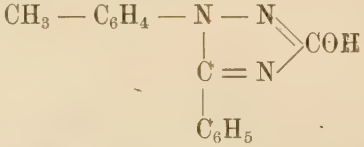
Georg Young und Benjamin Mitchel Stockwell[8]) erhielten durch Oxydation des p. Tolylsemikarbazids (aus salzsaurem p. Tolylhydrazin und Kaiumcyanat) Tollylazocarbazid,

$$CH_3 - C_6H_4 - NH - NH - CO - NH_2$$

$$+ O$$

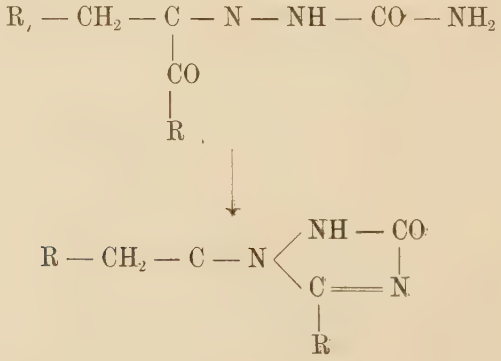
$$CH_3 - C_6H_4 - N = N - CO - NH_2 + H_2O$$

welches durch Einwirkung von Ferrichlorid und Benzaldehyd, 5-Phenyl-1-p. Tolyl-3-Oxytriazol bildete.



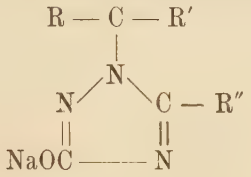
Analog der Synthese von Wiedeman ist die Darstellung der Oxytriazole aus den Formyl- und Acetylderivaten der verschiedenen Semikarbazide. Hier erfolgt der Wasseraustritt mit Hilfe von Alkali oder Barytwasser.

Ist der Imidwasserstoff durch einen Säurerest COR ersetzt, so erfolgt die Wasserabspaltung nach folgendem Schema:



[8]) C. 1898.

Die Darstellungsweise der Oxytriazole ist folgende: Man kocht das Säurederivat mit verdünnter, bezw. konzentrierter Natronlauge. Bevor die Flüssigkeit siedet, bemerkt man ein momentanes Aufschäumen und der Körper geht dabei in Lösung. Das gebildete Natriumsalz



wird mit konzentrierter Salzsäure zersetzt.

Auf diesem Wege gelang es die meisten Oxytriazole zu erhalten. Einige derselben sind in Wasser jedoch so leicht löslich, dass ein Ausscheiden nach der Zersetzung des Natriumsalzes nicht erfolgte und deshalb das Isolieren des reinen Oxytriazols infolge der schwierigen Löslichkeit in absoluten Alkohol sehr erschwert wurde. Für die Darstellung dieser Oxytriazole konnte Barytwasser mit Erfolg angewendet werden. Man zersetzt mit Schwefelsäure das Bariumsalz und neutralisiert die überschüssige Säure mit Bariumkarbonat. Durch Eindampfen der wässerigen Lösung und mehrmaliges Umkristallisieren, wurden so die Oxytriazole frei von anorganischen Beimengungen erhalten.

Die Oxytriazole sind weisse, gut kristallisierende Körper, von hohem Schmelzpunkt. Sie besitzen ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom und gehen bei der Salzbildung wahrscheinlich in die Enolform über. Z. B.

Die Metallsalze lassen sich am Besten aus der Natriumverbindung durch doppelten Austausch darstellen.

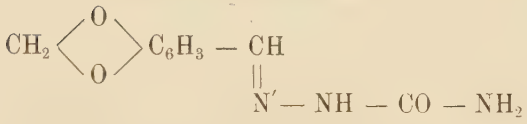
Die Salze des Eisens sind braunrot, des Cadmiums gelb, des Zinns, Quecksilbers und Silbers weiss gefärbt. Das Silbersalz oxydiert sich jedoch sofort und wird schwarz.

Die Oxytriazole sind in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Aether und Ligroin lösen nicht. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie charakteristische Färbungen.

Die physiologische Untersuchung der Semikarbazide und Oxytriazole steht noch aus.

Experimenteller Teil.

Piperonalsemikarbazon.



15 g Piperonal wurden in wenig Alkohol, 12 g Semikarbazidchlorhydrat und 12 g Kaliumacetat in wenig Wasser gelöst. Nach dem Zusammengiessen und kurzen Schütteln erstarrte Alles zu einem schwach gelb gefärbten Kristallbrei von Piperonalsemikarbazon. Die Ausbeute war quantitativ. Es kristallisierte aus viel, etwa 40%, Alkohol in gut ausgebildeten vierkantigen Prismen.

Es sei hier schon erwähnt, dass alle beschriebenen Kristallformen unter dem Mikroskop betrachtet und darnach beschrieben wurden.

Der reine Körper schmilzt bei 233°. Er ist in verdünntem Aethyl- und Methylalkohol, sowie Pyridin leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Aether, Benzol, Toluol, Chloroform etc. unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine braunrote Färbung.

Die Base bildet ein salzsaures Salz von dunkelgelber Farbe, welches aus Alkohol in schönen Nadeln kristallisiert.

Reduktion des Piperonalsemikarbazons.

Als Reduktionsgefäss benutzte ich Erlenmayer-Kolben aus Köln-Ehrenfelder Glas, welches gegen Laugen sehr be-

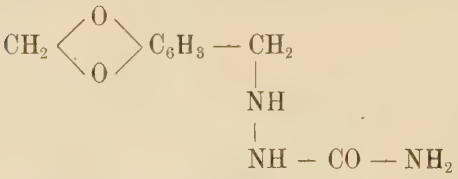
ständig und haltbar ist. Die Pulverflaschen aus gewöhnlichem Glas, die von Kessler[1]) benützt wurden, werden von der starken Lauge bald angegriffen, und springen deshalb während der Reduktion leicht. Die sonstige Apparatur war die gleiche, die Kessler beschrieben hat.

10 g Piperonalsemikarbazon werden in 200 ccm Alkohol suspendiert und portionsweise unter beständigem Rüren, mit 120 g 5% Natriumamalgam versetzt.

Das Semikarbazon geht bald in Lösung, die Wasserbadtemperatur soll nicht 70° übersteigen. Nach zirka 3½ Stunden ist die Reduktion beendet. Man giesst vom Quecksilber ab und lässt 1—2 Tage auskristallisieren.

Ausbeute 7,2 g.

Methylendioxybenzylsemikarbazid.



Methylendioxybenzylsemikarbazid zeigt schwach basische Eigenschaften, indem es sich beim Erwärmen in Säure löst.

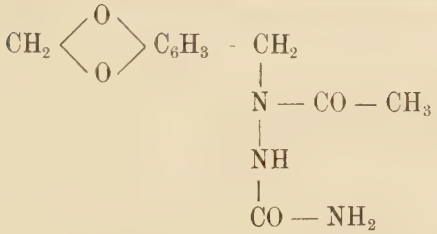
Es ist in Aethyl-, Methylalkohol und Pyridin leicht, in Aceton und Wasser schwer löslich; in Aether, Benzol etc. unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine violette Färbung. Aus Alkohol kristallisiert es in langen, durchsichtigen Prismen, welche bei 184° schmelzen.

0,1375 g Subst. gaben 25,1 ccm Stickstoff bei 20° und 736 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_3$	Gefunden
20,13 %	20,11 %

[1]) Diss. Kesster 1909.

Acetylmethylendioxybenzylsemikarbazid.



3 g Methylendioxybenzylsemikarbazid werden mit 10 g Eisessig oder der äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erwärmt. Die klare Lösung erstarrt nach kurzer Zeit zu einem blättrig-kristallinischen Brei. Man saugt ab und wäscht mit Aether gut nach. Das erhaltene Produkt ist analysenrein. Aus Wasser kristallisiert es in feinen durchsichtigen Nadeln, die bei 203—4° schmelzen.

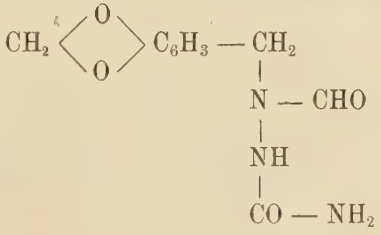
Acetylmethylendioxybenzylsemikarbazid ist in Aethyl-, Methylalkohol, Pyridin und Wasser löslich, in Aether, Benzol, Ligroin etc. unlöslich, und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine grünlichgelbe Färbung. Eine Diacetylverbindung konnte auf keine Weise erhalten werden.

0,1528 g Subst. gaben 23,2 ccm N bei 20° 736 mm Druck.

0,2081 g Subst. gaben 0,4012 g Kohlensäure und 0,0976 g Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_4$	Gefunden
N = 16,73 %	16,70 %
C = 52,56 %	52,58 %
H = 5,21 %	5,24 %

Formylmethylendioxybenzylsemikarbazid.



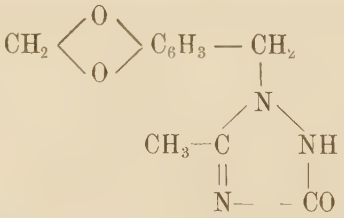
In 5 g kochende Ameisensäure werden 20 g Methylendioxybenzylsemikarbazid eingetragen. Nach dem Erkalten erstarrt die klare Lösung zu einem Magma von glänzenden Blättchen. Man saugt ab, wäscht mit Aether gut nach und kristallisiert aus Alkohol um.

Formylmethylendioxybenzylsemikarbazid kristallisiert in langen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln und schmilzt bei 204,5°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Acetylderivat, welches bei 203—4° schmilzt, sinkt auf 192°; auch zeigt die Analyse, dass ein Formylderivat vorliegt. In Alkohol, Methyl-Alkohol, Pyridin und Wasser ist es leicht löslich, in Aether, Ligroin, Chloroform etc. unlöslich.

0,1533 g Subst. gaben 24,8 ccm N bei 20° und 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_4$	Gefunden
N = 19,18 %	19,05 %

1-Methyl-3-Oxy-5-Methylendioxybenzyltriazol.



Man kocht Acetyl-Metylendioxybenzylsemikarbazid mit konzentrierter Natronlauge bis zur vollständigen Lösung. Nach dem Erkalten schüttelt man, bis das Natriumsalz des Triazols, welches in Natronlauge sehr schwer löslich ist, auszufallen beginnt. Das Ganze erstarrt dann schnell zu einem dicken, blättrigen Kristallbrei. Man saugt durch ein gehärtetes Filter ab, löst in wenig Wasser und fällt das Triazol mit konzentrierter Salzsäure aus.

Aus Wasser kristallisiert es in quadratischen, undurchsichtigen Flächen mit abgestumpften Ecken. Es schmilzt bei

190°. In Wasser, Methylalkohol ist es leicht, in Aethylalkohol schwerer löslich. Aether, Benzol, Ligroin, Toluol oder Chloroform lösen es nicht. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine schön rotviolette Färbung.

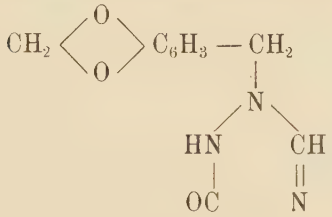
Die Oxytriazole zeigen saure Eigenschaften. Sie lösen sich leicht in Alkalien und bilden mit den Metallen gut kristallisierende Salze. Z. B. weisse Quecksilbersalze, rote Eisen- und gelbe Cadmiumsalze. Das weisse Silbersalz wird jedoch sofort an der Luft oxydiert.

0,1484 g Subst. gaben 24,0 ccm N bei 15° und 724 mm Druck.

0,1533 g Subst. gaben 0,3178 g Kohlensäure und 0,0641 g Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O_3$	Gefunden
N = 18,02 %	17,92 %
C = 56,62 %	56,53 %
H = 4,76 %	4,64 %

3-Oxy-5-Methylendioxybenzyltriazol



Formyl-Methylendioxybenzylsemikarbazid wird mit starker Natronlauge bis zur Lösung gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in weissen Flocken aus. Man saugt scharf ab, löst in wenig Wasser und zersetzt es mit konzentrierter Salzsäure.

3-Oxy-5-Methylendioxybenzyltriazol lässt sich am besten aus Alkohol, welchem man ein wenig Ameisensäure zugefügt hat, umkristallisieren; es scheidet sich in dicken, durchsichtigen Tafeln aus. Schmelzpunkt 246—247°.

0,2452 g Subst. gaben 42 ccm Stickstoff bei 16,5° und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_9N_3O_3$	Gefunden
N = 19,18 %	19,35 %

Acetophenonsemikarbazon.

Wurde nach der allgemeinen Methode durch Mischen der äquimolekularen Mengen von Semikarbazidchlorhydrat, Kaliumacetat und Acetophenon hergestellt.

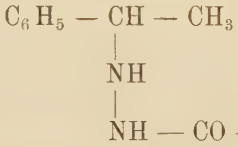
Sm. 195—98[2]) Sm. 198—200[3])

Ich fand immer den zweiten Schmelzpunkt.

Reduktion des Acetophenonsemikarbazons.

15 g Acetopheonsemikarbazon werden in 150 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser suspendiert und innerhalb 4 Stunden mit 250 g Natriumamalgam reduziert. Die Wassertemperatur soll 70° nicht übersteigen. Das Acetophenonsemikarbazon löst sich bald auf und die Reduktion ist nach 4½—5 Stunden beendet. Eine herausgenommene Probe gibt nach dem Neutralisieren und Versetzen mit Wasser keine Fällung mehr. Man giesst von Quecksilber ab und lässt das Salz auskristallisieren.

Methyl-Phenyl-Methansemikarbazid.



Methyl-Phenyl-Methansemikarbazid zeigt ausgeprägt basische Eigenschaften, indem es sich leicht in Säuren löst. Es kristallisiert aus Wasser in langen, vierkantigen, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 142—143°. Es ist in

[2]) Strobbe A. 308, 123.

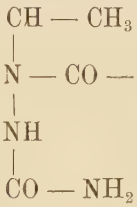
[3]) Borsche B. 34, 4301.

Alkohol, Methylalkohol, Wasser, Pyridin leicht, in Benzol und Toluol schwer, in Aether unlöslich.

0,1446 g Subst. gaben 30,6 ccm N bei 18° und 733 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_{13}N_3O$	Gefunden
N = 23,46 %	23,56 %

Acetyl-Methyl-Phenyl-Methansemikarbazid.



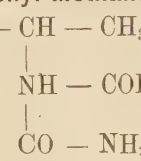
Man trägt 4 g Methyl-Phenyl-Methansemikarbazid in etwa 10 g erwärmtes Essigsäureanhydrid ein. Die Lösung erstarrt zu einer bläulich schimmernden Kristallmasse. Man saugt scharf ab, wäscht mit Aether gut nach und erhält so ein vollkommen reines Produkt. Aus 50%igem Alkohol kristallisiert es in kleinen, durchsichtigen Blättchen, welche bei 228—230° schmelzen.

Der Körper ist in verdünnten Aethyl-, Methyl-Alkohol, Pyridin leicht, in Wasser schwer, in Aether, Benzol, Ligroin etc. unlöslich; mit Schwefelsäure gibt er keine charakteristische Färbung.

0,1412 g Subst. gaben 24,4 ccm N bei 16° und 728 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{15}N_3O_2$	Gefunden
N = 19,005 %	19,008 %

Formyl-Methyl-Phenyl-Methansemikarbazid.



Die äquimolekularen Mengen von Methyl-Phenyl- Methansemikarbazid und Ameisensäure werden kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach der Lösung lässt man langsam erkalten, wobei sich die Verbindung in glitzernden, weissen Nädelchen abscheidet, und nach gutem Waschen mit Aether direkt analysenrein vorliegt. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol kristallisiert sie in sehr kleinen, undurchsichtigen, verfilzten Nädelchen, die bei 187° schmelzen.

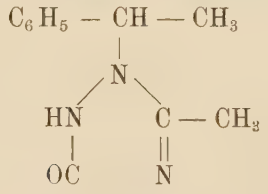
Der Körper löst sich leicht in Wasser, Aethyl-, Methylalkohol und Pyridin, und ist in Aether, Benzol etc. unlöslich. Mit Schwefelsäure gibt er keine Farbenreaktion.

0,0909 g Subst. gaben 16,2 ccm N bei 15° und 740 mm Druck.

0,1083 g Subst. gaben 0,2311 g Kohlensäure und 0,0633 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3O_2$	Gefunden
N = 20,28 %	20,21 %
C = 57,97 %	58,19 %
H = 6,28 %	6,49 %

1-Methyl-3-Oxy-5-Methyl-Phenyl-Methyltriazol.



Da das Triazol in Wasser sehr leicht löslich ist, konnte man es über das Natriumsalz nach der gewöhnlichen Methode nicht erhalten; durch Eindampfen der neutralen Lösung und Auslaugen der Kristallmasse mit absolutem Alkohol konnte es ebenfalls schlecht von anorganischen Substanzen gereinigt werden, da es in absolutem Alkohol schwer löslich ist. Ich versuchte deshalb die Triazolbildung mit einer Bariumhydroxydlösung.

Man kocht Acetyl-Methyl-Phenyl-Methylsemikarbazid mit stark gesättigter Bariumhydroxydlösung, bis vollständig klare Lösung eingetreten ist, lässt sodann erkalten, und fällt das überschüssige Bariumhydroxyd mit stark verdünnter Schwefelsäure und neutralisiert die etwas saure Lösung mit einem Brei von Bariumcarbonat. Man saugt hierauf ab, wäscht mit Wasser gut nach, und dampft auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation ein. Aus Benzol kristallisiert der Körper in kleinen, gutausgebildeten Prismen, welche bei 146,5° schmelzen.

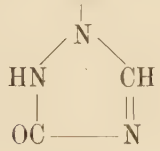
Er ist im Wasser, wässerigem Alkohol sehr leicht, in Benzol schwer, und in Aether unlöslich.

0,1513 g Subst. gaben 27,7 ccm N bei 15° und 731 mm Druck.

Berechnet für $C_{11} H_{13} N_3 O$	Gefunden
N = 20,69 %	20,50 %

3-Oxy-5-Methyl-Phenyl-Methyltriazol.

$C_6 H_5 — CH — CH_3$



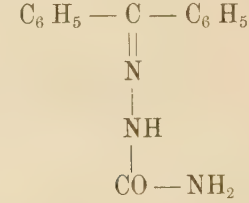
Durch Kochen von Formyl-Methyl-Phenyl-Methansemikarbazid mit Baritwasser lässt sich 3-Oxy-5-Methyl-Phenyl-Methantriazol auf dieselbe Weise isolieren, wie 1-Methyl-3-Oxy-5-Methyl-Phenyl-Methantriazol.

Der Körper ist in Wasser, Aethyl-, Methylalkohol, Aceton, Toluol leicht, in Pyridin und Chloroform schwer löslich. In Aether, Benzol, Ligroin ist er unlöslich. Aus Wasser kristallisiert er in schönen, durchsichtigen, miteinander verwachsenen Prismen. Schmelzpunkt 140°.

0,1125 g Subst. gaben 22,3 ccm N bei 18° und 736 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O$	Gefunden
N = 22,22 %	22,04 %

Benzophenonsemikarbazon.



Man löst 1 Mol. Benzophenon in wenig Alkohol und 1½ Mol. Semikarbazidchlorhydrat in wenig Wasser. Beide Flüssigkeiten mengt man und erwärmt sie auf etwa 60°, setzt dann soviel Alkohol, beziehungsweise Wasser hinzu, bis eine vollständig klare Lösung entsteht. Man lässt nun 5—6 Tage bei etwa 60° stehen und setzt von Zeit zu Zeit etwas Alkohol hinzu, um etwa ausgeschiedenes Benzophenon wieder in Lösung zu bringen. Schliesslich nimmt man eine Probe heraus, lässt den Alkohol verdunsten, verdünnt noch mit etwas Wasser, und löst den Niederschlag in Aether. Wenn der grösste Teil ungelöst bleibt, so ist die Reaktion beendet. Man behandelt dann die erkaltete Lösung folgendermassen: Man lässt den grössten Teil des Alkohols auf dem Wasserbade verdunsten und fällt mit viel Wasser ein Gemisch von Benzophenon und Benzophenonsemikarbazon. Der abgesaugte Niederschlag wird so gut wie möglich zerkleinert. Um das unveränderte Benzophenon zu entfernen, schüttelt man einige Male mit Aether aus. Der ungelöste Teil wird entweder aus Benzol, oder verdünntem Alkohol umkristallisiert. Er besitzt den Schmelzpunkt von 167°. Aus Benzol kristallisiert er in schönen, durchsichtigen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden.

Benzophenonsemikarbazon löst sich leicht in alkalisch gemachtem Wasser, Aethyl-, Methylalkohol, Chloroform, Toluol, Benzol, etc., jedoch sehr schwer in Wasser. In Aether

ist es unlöslich. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich sofort Benzophenon ab.

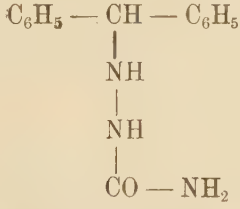
Reduktion des Benzophenonsemikarbazons.

10 g Benzophenonsemikarbazon werden in 200 ccm 80%igem Alkohol suspendiert und unter Rühren mit 150 g Natriumamalgam innerhalb 10—12 Stunden versetzt. Es tritt eine klare Lösung ein, die Temperatur hält man zwischen 50 und 60°. Das alkalische Reaktionsprodukt wird vom Quecksilber abgegossen und im Vakuum der Alkohol nahezu abdestilliert. Beim Abkühlen, besonders auf Zusatz von etwas Wasser, kristallisiert Diphenylmethylsemikarbazid aus. Die abgesaugte Kristallmasse wird mit Aether ausgeschüttet und aus stark verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Bei der Reduktion bildet sich noch ein zweiter, in Aether löslicher Körper, welcher wegen zu kleiner Ausbeute nicht näher untersucht werden konnte. Spuren dieses Körpers verursachen ein starkes Fallen des Schmelzpunktes.

Er schmilzt bei 84°.

Diphenylmethylsemikarbazid.

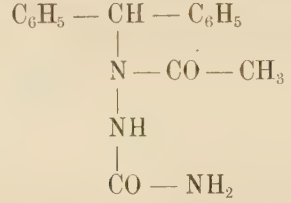


Das Diphenylmethylsemikarbazid kristallisiert in langen, glänzenden, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 164 bis 165°. Es ist leicht löslich in Wasser, Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol, Pyridin, Benzol und Toluol, unlöslich in Aether. Es zeigt ausgesprochen basischen Charakter. In Säuren löst es sich leicht unter Bildung von Salzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine intensivgelbe Färbung.

0,2143 g Subst. gaben 34 ccm N bei 19,5° und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O$	Gefunden
N = 17,42 %	17,60 %

Acetyl-Diphenylmethylsemikarbazid.



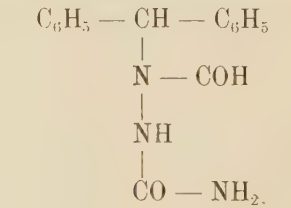
6 g Diphenylmethylsemikarbazid werden mit 4 g Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrt die klare Lösung zu einem klebrigen Kristallbrei. Abgesaugt und mit Aether gut gewaschen erhält man den reinen Körper.

Aus Alkohol, Wasser oder Eisessig kristallisiert er in kleinen, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 237°. Ausbeute 80—90% der Theorie. Der Körper ist in Alkohol, Pyridin leicht, in Wasser schwerer, und in Aether unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine orangegelbe Färbung. Versetzt man diese orangegelbe Lösung mit viel Wasser, so fällt ein weisser Körper aus.

0,1352 g Subst. gaben 19,85 ccm N bei 21° und 739 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3O_2$	Gefunden
N = 14,84 %	14,75 %

Formyl-Diphenylmethylsemikarbazid.



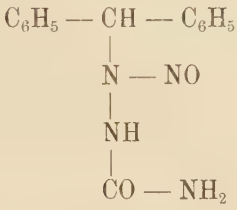
Trägt man 1 Mol. der Base, in 1 Mol. Ameisensäure (1,22) ein, so geht die Reaktion schon in der Kälte unter starker Wärmeentwicklung vor sich. Man erwärmt jedoch noch einige Zeit auf dem Wasserbade und lässt dann erkalten. Falls die klare Lösung nicht zu einem dicken Kristallbrei erstarrt, schüttelt man mit ein wenig Aether gut durch und lässt einige Zeit stehen. Alsbald fällt das Formylderivat in weissen, flockig-zusammengeballten Nädelchen aus. Aus Wasser, mit ein wenig Methylalkohol kristallisiert es in kleinen, weissen Nadeln, die bei 182° schmelzen.

Es löst sich in Wasser, Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol, Aceton, Toluol, Pyridin, Chloroform, und ist in Aether, Benzol und Ligroin unlöslich. Mit Schwefelsäure gibt es eine tief dunkelgelbe Färbung.

0,1001 g Subst. gaben 14,3 ccm N bei 21° und 739 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_2$	Gefunden
N = 15,61 %	15,72 %

Nitroso-Diphenylmethylsemikarbazid.



3,25 g Diphenylmethylsemikarbazid werden in Eisessig gelöst und unter guter Kühlung 1,5 g festes Natriumnitrit langsam hinzugefügt. Es scheidet sich bald eine gelbe, weiche Masse aus, welche einige Male mit kaltem Wasser gewaschen, und 1—1½ Tage in Eiswasser stehen gelassen, fest wird. Man kristallisiert am besten aus sehr wenig Chloroform um, und erhält so den Nitrosokörper in feinen, schwachgelb gefärbten Kristallen.

Er ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton leicht, in Wasser unlöslich, Schmelzpunkt 122°.

Der Nitrosokörper gibt mit konzentrierter Schwefelsäure und Phenol die Liebermann'sche Reaktion und zersetzt sich beim Aufbewahren nicht. Dagegen spaltet er bei längerem Kochen mit Wasser Kohlensäure und Ammoniak ab.

0,1726 g Subst. gaben 31,6 ccm N bei 17° und 742 mm Druck.

0,1853 g Subst. gaben 33,6 ccm N bei 15° C und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_4$	Gefunden
N = 20,74 %	20,71 %
	20,68 %

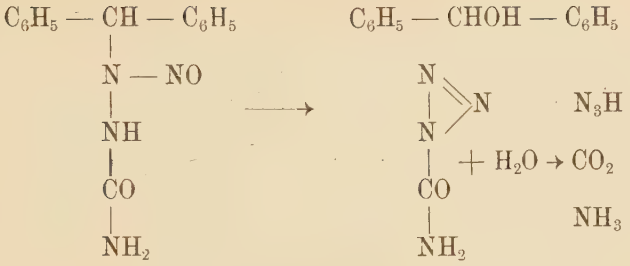
Verhalten des Nitroso-Diphenylmethylsemikarbazids.

1. Gegen Alkalien.

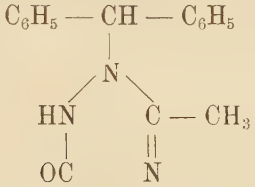
Der Nitrosokörper zeigt gegen Alkalien eine auffallende Beständigkeit. Er löst sich darin leicht mit schwachgelber Farbe auf. Natronlauge löst leichter als Soda oder Ammoniak. Die Lösung in konzentrierter Kali- oder Natronlauge erstarrt beim Abkühlen; wahrscheinlich scheidet sich ein Natriumsalz aus. Neutralisiert man eine alkalische Lösung vorsichtig mit Salzsäure, so erhält man den Nitrosokörper unverändert zurück.

2. Gegen Säuren.

Gegen Säuren ist sein Verhalten ganz anders als gegen Alkalien. Konzentrierte Schwefel- oder Salzsäure zersetzt den Nitrosokörper schon in der Kälte. Verdünnte Schwefelsäure greift in der Kälte nicht an, jedoch löst er sich unter Zersetzung beim Erhitzen auf. An dem erstickenden Geruch erkennt man, dass Stickstoffwasserstoffsäure entweicht. Er zersetzt sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



1-Methyl-3-Oxy-5-Diphenylmethyltriazol.



Kocht man das Acetylderivat des Diphenylmethylsemikarbazids mit stark verdünnter Natronlauge bis zur vollständigen Lösung und säuert nach dem Erkalten mit konzentrierter Salzsäure an, so scheidet sich das Oxytriazol in feinen glitzernden Kristallen ab. Beim Ansäuern muss man für gute Kühlung sorgen. Aus Alkohol kristallisiert die Verbindung in langen, glitzernden Nadeln, die unter dem Mikroskop Prismen mit 2 aufgesetzten Pyramiden zeigen. Schmelzpunkt 250,5°.

1-Methyl-3-Oxy-5-Diphenylmethyltriazol ist in Aethyl-, Methylalkohol sowie Pyridin leicht, in Aceton, Chloroform schwer löslich. In Wasser, Aether, Benzol, Toluol ist es unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine dunkelgelbe Färbung und fällt aus dieser gelben Lösung mit Wasser weiss aus.

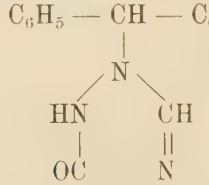
In verdünnter Salzsäure ist es löslich. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt beim Erwärmen.

0,1171 g Subst. gaben 16,6 ccm N bei 19° und 735 mm Druck.

0,2163 g Subst. gaben 0,5745 g Kohlensäure und 0,1150 g Wasser.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3O$	Gefunden
N = 15,85 %	15,67 %
C = 72,40 %	72,43 %
H = 5,70 %	5,90 %

3-Oxy-5-Diphenylmethyltriazol.



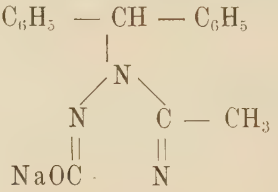
Man kocht das Formylderivat des Diphenylmethylsemikarbazids mit stark verdünnter Natronlauge, bis klare Lösung entsteht und lässt dann erkalten. Darauf fällt man das Oxytriazol mit verdünnter Salzsäure. Es lässt sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren. Kleine verfilzte Nädelchen. Schmelzpunkt 253°, unter Braunfärbung.

Es ist in Aethyl-, Methylalkohol und Pyridin leicht, in Wasser sehr schwer löslich. In Aether, Aceton, Chloroform und Benzol ist es unlöslich. Mit Schwefelsäure gibt es ebenfalls eine gelbe Färbung.

0,1445 g Substanz gaben 21,5 ccm N bei 16° C und 726 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O$	Gefunden
N = 16,73 %	16,539 %

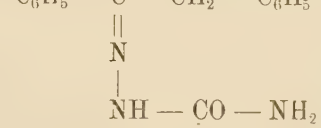
Das Natriumsalz des 1-Methyl-3-Oxy-5-Diphenylmethyltriazol.



Die Natriumsalze der verschiedenen Triazole lassen sich sehr schwer rein von anorganischen Körpern darstellen. Da sie jedoch insofern wichtig sind, als sie das Ausgangsmaterial zu den verschiedensten Salzen, z. B. Quecksilber- oder Silbersalzen etc. bilden, habe ich nachstehende Methode zu ihrer Reindarstellung gefunden.

Man löst das Triazol in Alkohol und macht mit wenig Natronlauge alkalisch. Hierauf gibt man viel Aether zu und trennt dann die Alkoholätherschichte von der ausgeschiedenen Lauge. Das Natriumsalz kristallisiert aus der Alkoholätherlösung in kurzen, dicken Prismen, die sich als vollkommen rein erwiesen. Schmelzpunkt 94°.

Desoxybenzoinsemikarbazon.



Das Desoxybenzoin wurde nach der Methode von C. Graebe und H. Bungener[4]) dargestellt.

1 Mol. Desoxybenzoin in alkoholischer Lösung wurde mit 1½ Mol. Semikarbazidchlorhydrat 8—10 Stunden auf dem Wasserbade auf 50—60° erwärmt. Man setzt so viel Wasser und Alkohol zu, dass das Desoxybenzoin sowohl, als auch das Semikarbazidchlorhydrat gelöst blieben. Um ein Ausscheiden des Desoxybenzoins zu vermeiden, gibt man von Zeit zu Zeit etwas Alkohol hinzu.

Nach beendeter Reaktion lässt man auskristallisieren. Man trocknet im Vakuumexsikkator, pulverisiert und schüttelt den Körper mit Aether gut aus, saugt ab und wäscht mit Aether und Wasser nach. Den so gereinigten Körper kann man zur Reduktion verwenden. Durch Abdestillieren der ätherischen Lösung erhält man etwas Desoxybenzoin, und

[4]) B. 12, 1079.

durch Abdampfen der wässerigen Lösung etwas Semikarbazidchlorhydrat zurück. Aus der ersten Mutterlauge fällt man noch eine geringe Menge von Desoxybenzoinsemikarbazon, welches ebenso wie oben beschrieben gereinigt wird.

Die beste Ausbeute erhält man, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet.

Als Alkohol kristallisiert es in langen, durchsichtigen, vielseitigen Prismen, die bei 144—145° schmelzen.

Desoxybenzoinsemikarbazon ist in Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol, Benzol, Aceton, Toluol, Chloroform, Pyridin leicht löslich, in Wasser, Aether, Ligroin unlöslich. Säuren spalten leicht Desoxybenzoin ab. In Alkalien ist es sehr leicht löslich.

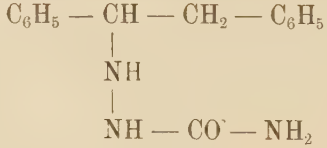
Reduktion des Desoxybenzoinsemikarbazons.

10 g Desoxybenzoinsemikarbazon werden in 80%igem Alkohol mit 200 g Natriumamalgam innerhalb 8—10 Stunden reduziert. Die Temperatur soll nicht 55° übersteigen, da starke Zersetzungserscheinungen auftreten, die selbst durch diese niedere Reaktionstemperatur nicht ganz unterdrückt werden.

Nach beendeter Reaktion giesst man vom Quecksilber ab und lässt das alkalische Reaktionsgemisch 2—3 Tage stehen, dabei kristallisiert der grösste Teil des reduzierten Körpers aus. Die Mutterlauge wird im Vakuum vom Alkohol befreit, hierauf unter guter Kühlung mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Auf Zusatz von etwas Kochsalz scheidet sich der letzte Rest des Reduktionsproduktes aus.

Die Gesamtausbeute übersteigt nicht 30—35% der Theorie.

Phenyl-Benzylmethylsemikarbazid.



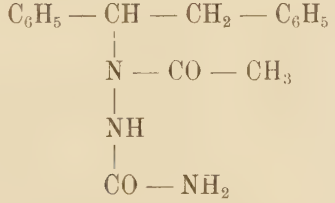
Das Phenyl-Benzylmethylsemikarbazid lässt sich aus Wasser mit wenig Methylalkohol leicht umkristallisieren. Es kristallisiert in langen, feinen durchsichtigen Nadeln, die sich sternförmig zusammengruppieren und bei 139° schmelzen. Der Schmelzpunkt ist hier ebensowenig heruntergegangen wie beim Diphenylmethylsemikarbazid. Der Mischschmelzpunkt mit dem Semikarbazon fällt jedoch auf 117°.

Phenyl-Benzylmethylsemikarbazid ist in Methyl-, Aethylalkohol, Benzol, Ligroin, Aceton, Chloroform, Pyridin leicht, in Wasser schwer löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es zum Unterschiede mit dem nicht reduzierten Körper eine schwachgelbe Färbung. Es zeigt basischen Charakter, indem es sich leicht in Säuren löst und Salze bildet. Es gibt ein weisses Chlorhydrat und ebensolches Sulfat.

0,1008 g Substanz gaben 15,3 ccm N bei 15° und 746 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3O$	Gefunden
N = 16,47 %	16,385 %

Acetyl-Phenyl-Benzylmethylsemikarbazid.



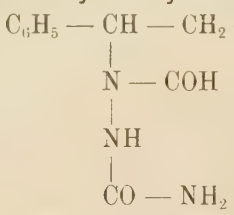
Zu 1 Mol. erwärmten Essigsäureanhydrid wird langsam 1 Mol. Phenyl-Benzylmethylsemikarbazid hinzugefügt. Man muss dies sehr vorsichtig tun, da die Reaktion eine heftige ist. Nach Erkalten verdünnt man mit dem doppelten Volumen Aether, und schüttelt so lange, bis sich ein weisser, flockiger Niederschlag abgeschieden hat. Alsdann saugt man ab, wäscht mit Aether nach, und kristallisiert aus Alkohol um. Das Acetylderivat scheidet sich in kleinen, wolligen Nadeln aus, die bei 196° schmelzen.

Acetyl-Phenyl-Benzylmethylsemikarbazid löst sich leicht in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol. In Aether ist es unlöslich. Verdünnte Säuren lösen erst beim Erwärmen, unter Zersetzung. Alkalien lösen leicht.

0,0998 g Substanz gaben 12,7 ccm N bei 20° und 736 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{19}N_3O_2$	Gefunden
N = 14,14 %	14,02 %

Formyl-Phenyl-Benzylmethylsemikarbazid.



Man erwärmt Phenyl-Benzylmethylsemikarbazid (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit Ameisensäure (1 Mol.), 1,22 einige Zeit auf dem Wasserbade, giesst hierauf die Lösung in eine offene Schale und lässt bei niederer Wasserbadtemperatur den Alkohol und einen Teil der Ameisensäure verdunsten. Es bleibt eine dicke, klebrige Flüssigkeit zurück, welche mit einem Glasstab gut gerieben, zu einem dicken Kristallbrei erstarrt. Man kristallisiert am besten aus Alkohol um, aus welchem sich das Formylderivat in kleinen, durchsichtigen Prismen ausscheidet, die bei 194° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem Acetylderivat sinkt um 10—15°. Auch zeigte die Analyse, dass ein Formylderivat vorliegt.

Es ist in Aethyl-, Methylalkohol und Pyridin leicht, in Wasser, Aether etc. unlöslich. Verdünnte Säuren lösen erst in der Wärme, Alkalien lösen sehr leicht.

0,1563 g Substanz gaben 20,2 ccm N bei 16° und 740 mm Druck.

0,1556 g Substanz gaben 20,2 ccm N bei 14° und 749 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N_3$	Gefunden
N = 14,84 %	14,66 %
	15,004 %

Salicylaldehydsemikarbazon.

Dieses Semikarbazon wurde bereits von Borsche[5]) dargestellt und zwar durch zwölfstündiges Schütteln einer wässerigen Semikarbazidchlorhydratlösung mit Salicylaldehyd. Die Ausbeute wurde jedoch durch dünne Krusten von Salicylaldehydsemikarbazon, die sich um die einzelnen Salicylaldehydtröpfchen bildeten, stark beeinträchtigt. Ich stellte deshalb das Semikarbazon nach folgender Methode dar:

In eine auf dem Wasserbade auf 90° erwärmte Semikarbazidchlorhydratlösung wurde so schnell wie nur möglich eine heisse Lösung von Salicylaldehyd in Alkohol gegossen und rasch geschüttelt. Das Ganze erstarrte sofort zu einem dicken, grünlichen Kristallbrei. Man saugte scharf ab und wusch das Semikarbazon erst mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und hierauf mit Aether nach. Letzteres nimmt den noch unveränderten Salicylaldehyd auf. (Etwa 1 Prozent der angewandten Menge.) Das gewaschene Produkt war weiss und konnte für die Reduktion verwendet werden.

Ausbeute fast quantitativ.

Reduktion von Salicylaldehydsemikarbazon.

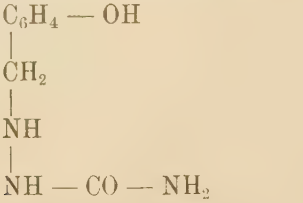
10 g Salicylaldehydsemikarbazon werden in 200 ccm 70%igem Alkohol suspendiert und bei 60° portionsweise mit 150 g Natriumamalgam unter Rühren versetzt. Das Semikarbazon löst sich mit dunkelgelber Farbe in der alkalischen Flüssigkeit auf. Nach 6—8 Stunden ist die Reaktion beendet. Man erkennt dies am besten daran, dass die Lösung entfärbt

[5]) B. 34, 4299.

ist, sie wird vom Quecksilber abgegossen und im Vakuum vom grössten Teil des Alkohols befreit.

Das gutgekühlte stark alkalische Reaktionsgemisch wird nun vorsichtig, tropfenweise mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure neutralisiert. Nach längerem Stehen und Reiben fällt der reduzierte Körper in grossen, gelbgefärbten Kristallen aus. Aus der Mutterlauge kann man durch Aussalzen mit Kochsalz noch beträchtliche Mengen o-Oxybenzylsemikarbazid fällen, die jedoch nicht so rein sind.

o. Oxybenzylsemikarbazid.



o-Oxybenzylsemikarbazid kristallisiert aus Wasser oder Alkohol in langen, prächtig ausgebildeten, vierkantigen Prismen, die bei 128° schmelzen.

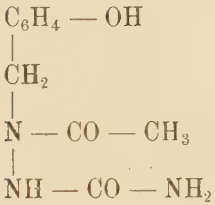
Um einen analysenreinen Körper zu erhalten, muss man das Rohprodukt einige Male mit Tierkohle auskochen. Es ist leicht löslich in Aethyl-, Methylalkohol und Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin.

Seine basischen Eigenschaften sind nicht so stark ausgeprägt, wie bei den andern Semikarbaziden, denn die Base wird erst beim Erwärmen in verdünnten Säuren gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine dunkelgelbe Färbung.

0,1225 g Substanz gaben 25,6 ccm N bei 19° und 735 mm Druck.

Berechnet für $C_8H_{11}N_3O_2$	Gefunden
N = 23,205 %	23,102 %

Acethyl-o. Oxybenzylsemikarbazid.

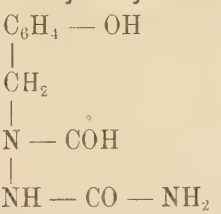


In 3 g erwärmtes Essigsäureanhydrit werden 6 g o-Oxybenzylsemikarbazid vorsichtig eingetragen. Beim Erkalten trübt sich die anfangs klare Lösung und erstarrt zu einem Magma von feinen Nädelchen. Abgesaugt und mit Aether gewaschen schmilzt das Produkt bei 204° unter Zersetzung. Aus Wasser oder Alkohol kristallisiert es in feinen, durchsichtigen Nädelchen. Acetyl-o-Oxybenzylsemikarbazid löst sich leicht in Aethyl-, Methylalkohol, Wasser und Pyridin. In Aether, Benzol, Ligroin, Aceton ist es unlöslich. Mit Schwefelsäure gibt es keine Farbenreaktion. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich. Verdünnte Natronlauge löst leicht, dagegen wird es nur schwierig von verdünnter Sodalösung aufgenommen.

0,0903 g Substanz gaben 15,7 ccm N bei 20° und 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3O_3$	Gefunden
N = 19,35 %	19,20 %

Formyl-o. Oxybenzylsemikarbazid.



Man kocht 1 Mol. o-Oxybenzylsemikarbazid in alkoholischer Lösung einige Minuten mit Ameisensäure 1,22. Nach

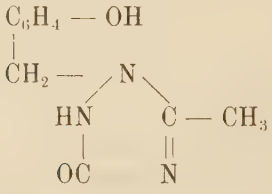
Erkalten der klaren Lösung wird in eine Schale gegossen und der Alkohol sowie die Ameisensäure auf dem Wasserbade grösstenteils vertrieben. Nach längerem Reiben erstarrt die zähflüssige Masse zu einem dicken Kristallbrei. Man saugt scharf ab und wäscht mit Aether nach.

Aus Alkohol kristallisiert es in flachen, durchsichtigen Prismen die bei 183—184° schmelzen. Formyl-o-Oxybenzylsemikarbazid löst sich leicht in Wasser, Aethyl-, Methylalkohol und Pyridin. In Aether, Benzol, Ligroin, Aceton, Toluol und Chloroform ist es unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es keine Farbenreaktion.

0,2033 g Substanz gaben 37 ccm N bei 20° und 736 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_3$	Gefunden
N = 20,00 %	20,00 %

1-Methyl-3-Oxy-5-o. Oxybenzyltriazol.



Man kocht das Acetyl-o-Oxybenzylsemikarbazid mit stark verdünnter Natronlauge bis zur vollständigen Lösung, kühlt gut ab und säuert unter steter Kühlung an. Nach einigem Schütteln fällt das Triazol blättrig kristallinisch aus. Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt es bei 192°. Es bildet schöne Kristalldrusen.

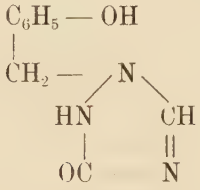
1-Methyl-3-Oxy-5-o-Oxybenzyltriazol ist in Wasser, Aethyl-, Methylalkohol leicht löslich. In Aether, Benzol, Ligroin unlöslich.

Es löst sich sowohl in verdünnten Alkalien als auch in Säuren. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine rotviolette Färbung und fällt aus dieser farbigen Lösung durch Wasser in weissen Flocken aus.

0,0830 g Substanz gaben 15 ccm N bei 14° und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_2$	Gefunden
N = 20,49 %	20,65 %

3-Oxy-5-o. Oxybenzyltriazol.



Man kocht das Formiat des o-Oxybenzylsemikarbazids mit sehr stark verdünnter Natronlauge bis zur vollständigen Lösung, lässt erkalten und versetzt unter guter Kühlung, tropfenweise bis zur sauren Reaktion mit verdünnter Salzsäure. Nach einigem Schütteln und Reiben erstarrt das Ganze zu einem Magma von silberglänzenden Blättchen, welche man absaugt und mit Wasser und etwas Alkohol wäscht.

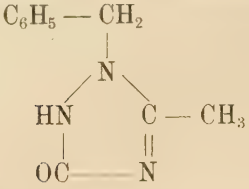
Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt es bei 211° unter starker Zersetzung.

Es ist in Wasser, Aethyl-, Methylalkohol, sowie Pyridin leicht, in Aether, Benzol, Ligroin unlöslich. Säuren und Alkalien lösen leicht.

0,1222 g Substanz gaben 24,3 ccm N bei 18° und 736 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_9N_3O_2$	Gefunden
N = 21,99 %	22,15 %

1-Methyl-3-Oxy-5-Benzyltriazol.

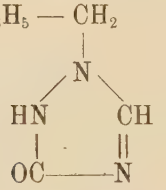


Man kocht das Acetyl-Benzylsemikarbazid[6]) 3—5 Minuten mit konzentrierter Bariumhydroxydlösung, lässt erkalten und verdünnt mit Wasser. Man säuert hierauf mit verdünnter Schwefelsäure an, saugt ab, und neutralisiert mit Bariumkarbonat. Hierauf saugt man wiederum ab und wäscht mit warmem Wasser gut nach. Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbad bis zur eben beginnenden Kristallisation ein. Der ausgeschiedene Körper kristallisiert aus Alkohol in schönen, durchsichtigen Prismen, die bei 168° schmelzen. Das Oxytriazol ist in Wasser, Aethyl-, Methylalkohol, Aceton, Toluol, Chloroform und Pyridin leicht löslich. In Aether, Benzol und Ligroin löst es sich nicht. Säuren sowie Alkalien lösen es leicht auf. Schwefelsäure gibt keine Farbenreaktion.

0,1552 g Substanz gaben 30,9 ccm N bei 15° und 729 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O$	Gefunden
N = 22,22 %	22,21 %

3-Oxy-5-Benzyltriazol.



Formyl-Benzylsemikarbazid[7]) wurde mit konzentrierter Bariumhydroxydlösung gekocht. Nach dem Erkalten der Lö-

[6]) Kessler, Diss. 1909.

[7]) Kessler, Diss. 1909.

sung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und neutralisiert die filtrierte Lösung mit Bariumkarbonat. Aus dem eingedampften Filtrat kristallisiert 3-Oxy-5-Benzyltriazol in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 147—148° schmelzen. Aus Wasser oder Alkohol ist es unkristallisierbar.

Es löst sich leicht in Wasser, Aethyl-, Methylalkohol, Aceton und Toluol, schwer in Chloroform. In Aether, Benzol und Ligroin ist es unlöslich. Verdünnte Alkalien lösen leichter als ebensolche Säuren.

0,1003 g Substanz gaben 21,9 ccm N bei 19° und 735 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_9N_3O$	Gefunden
N = 24,06 %	24,18 %

Valeraldehydsemikarbazon.

$$C_4H_9 - CH = N - NH - CO - NH_2$$

22 g Valeraldehyd werden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 42 g Semikarbazidchlorhydrat und 38 g Kaliumacetat in wenig Wasser gut durchgeschüttelt. Es scheiden sich nach kurzer Zeit weisse Kristalle von Valeraldehydsemikarbazon ab. Man kristallisiert aus Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol um. Schmelzpunkt 105—6°.

Der Körper ist in Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol, Benzol, Aceton, Chloroform leicht, in Aether und Ligroin unlöslich.

0,1443 g Substanz gaben 38,6 ccm N bei 20° und 737 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_{13}N_3O$	Gefunden
N = 29,36 %	29,51 %

Versuche zur Reduktion des Valeraldehydsemikarbazons.

1. Versuch.

10 g Semikarbazon mit 150 g Natriumamalgam in 8 Stunden bei 60—70° C.

2. Versuch.

Dieselbe Anordnung mit zeitweiliger Neutralisation mit konzentrierter Salzsäure.

3. Versuch.

10 g mit 200 g Natriumamalgam bei 85—90° in 200 ccm Alkohol.

4. Versuch.

10 g mit 200 g Natriumamalgam bei 60° in 200 ccm Alkohol und um die Lösung ständig neutral zu halten, Zusatz von Magnesiumsulfat.

Sämtliche Versuche ergaben keine Reduktion. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich immer nur der unveränderte Ausgangskörper ab.

Versuche zur Reduktion des Acetaldehydsemikarbazons.

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad N - NH - CO - NH_2 \end{array}$$

Darstellung A. 303. 79.

Es wurden dieselben Versuche angestellt, wie sie beim Valeraldehydsemikarbazon näher beschrieben wurden.

Es trat schon bei den niedrigen Temperaturen starke Zersetzung auf.

Acetonsemikarbazon,[8])

dargestellt nach der gewöhnlichen Methode aus Aceton, Semikarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat.

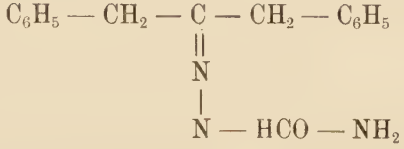
Versuche zur Reduktion.

Es wurden die schon früher erwähnten Versuche auch mit diesem Körper angesetllt, doch konnte ein Acetonsemikarbazid nicht isoliert werden.

---

[8]) B. 27. 1910.

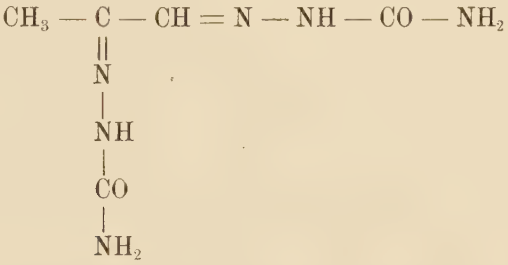
Versuche zur Reduktion von Dibenzylketonsemikarbazon.



Dibenzylketon wurde erhalten nach Radzisrewky[9]) durch trockene Destillation von phenylessigsaurem Calcium. Sein Semikarbazon nach Wedekind[10]) mittelst der gewöhnlichen Methode.

Die Reduktion des Dibenzylketonsemikarbazons führte zu keinem Resultat, man erhielt immer den Ausgangskörper zurück. Es sind dies hier die 2, zwischen die C_6H_5 Gruppen und die $-C(=N)-$ Gruppe getretenen CH_2 Gruppen, welche die Reduktion verhindern.

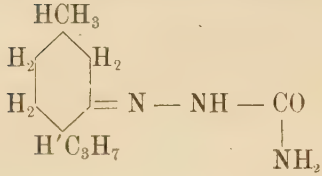
Ich versuchte auch das von Kessler[11]) dargestellte Methylglyoxalbisemikarbazon



zu reduzieren. Auch hier war das Resultat ein negatives. Bei zu starkem Erwärmen trat heftige Zersetzung ein.

[9]) B. 3, 198.
[10]) B. 34, 2076.
[11]) Diss. 1909.

Menthonsemikarbazon.



10 g Menthon in Alkohol, werden mit 7 g Semikarbazidchlorhydrat und 7 g Kaliumacetat in wässriger Lösung einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Semikarbazon in Nädelchen ab.

Menthonsemikarbazon lässt sich aus Alkohol umkristallisieren und hat den Schmelzpunkt von 184—5°. Es ist in Aethyl-, Methylalkohol und Pyridin leicht, in Aether, Ligroin und Benzol unlöslich.

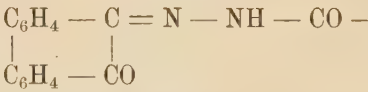
0,1157 g Subst. gaben 20,5 ccm N bei 17,5° C und 745 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{21}N_3O$	Gefunden
N = 19,90 %	20,00 %

Versuch der Reduktion des Menthonsemikarbazons.

Alle angestellten Versuche ergaben keine Reduktion. Es wurde immer der Ausgangskörper zurückerhalten.

Phenanthrenchinonmonosemikarbazon.



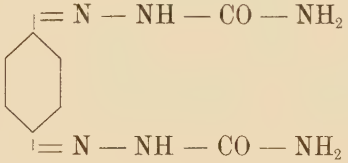
Man kocht das feingepulverte Phenanthrenchinon mit einem Ueberschuss von Semikarbazidchlorhydrat 1—1½ Stunden in alkoholischer Lösung. Hierauf filtriert man vom Nichtgelösten ab und lässt das Semikarbazon auskristallisieren. Es lässt sich am leichtesten aus Pyridin umkristallisieren, aus welchem es in feinen gelben Nädelchen ausfällt, die bei 235° schmelzen.

Es löst sich in Pyridin, sehr schwer in Alkohol und Wasser.

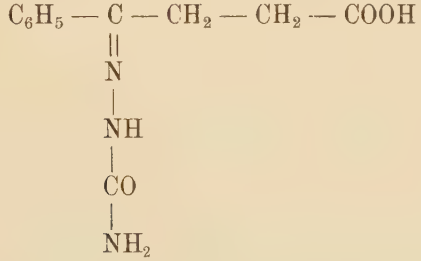
0,1458 g Subst. gaben 20,5 ccm N bei 16° C und 726 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{11}N_3O_2$	Gefunden
N = 15,85 %	15,577 %

Eine Reduktion zu Phenanthrenchinonmonosemikarbazid gelang ebenso wenig wie die des Chinondisemikarbazons.



Semikarbazon der β-Benzoylpropionsäure.



Die β-Benzoylpropionsäure wurde nach Claisen[12]) dargestellt.

1 Mol. β-Benzoylpropionsäure wurde kurze Zeit mit 1 Mol. Semikarbazidchlorhydrat erwärmt und dann mit wenig Wasser gefällt, abgesaugt, mit Aether gewaschen und hierauf aus Alkohol umkristallisiert.

Es bildet kleine, durchsichtige, verfilzte Nädelchen, die bei 209° unter Zersetzung schmelzen. Bei 195° fängt

[12]) B. 32, 398.

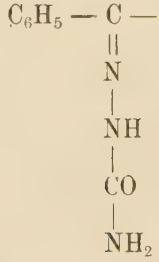
der Körper an sich violett zu färben und ist bei seiner Schmelztemperatur tief dunkelviolett.

β-Benzoylpropionsäuresemikarbazon löst sich leicht in Aethyl-, Methylalkohol und Pyridin, schwer in Wasser. In Aether, Benzol, Ligroin Aceton und Toluol ist es unlöslich.

0,1511 g Subst. gaben 23,4 ccm N bei 14° C und 749 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_3$	Gefunden
N = 17,87 %	17,86 %

Semikarbazon des β-Benzoylpropionsäureaethylesters.



Der Ester wurde nach der gewöhnlichen Methode durch Kochen der Säure mit der berechneten Menge Alkohol und Salzsäure dargestellt.[13])

1 Mol. des Esters wird mit der wässerigen Lösung von 1 Mol. Semikarbazidchlorhydrat und 1 Mol. Kaliumacetat erwärmt. Man gibt so viel Alkohol hinzu, dass alles gelöst bleibt. Nach zweistündigem Erwärmen lässt man erkalten. Das Semikarbazon scheidet sich alsdann in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen ab, die bei 138—9° schmelzen.

0,1484 g Subst. gaben 11,2 ccm N bei 15° C und 724 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{17}N_3O_2$	Gefunden
N = 16,80 %	16,72 %

[13]) A. 299, 62.

Versuche der Reduktion der beiden letztgenannten Semikarbazone.

Die Reduktion der letzten 2 Semikarbazone konnte ebenfalls nicht zu einem positiven Resultat geführt werden. Wahrscheinlich beruht dies auf der Anwesenheit der langen aliphatischen Kette

$$— CH_2 — CH_2 — COOC_2H_5$$

Hauptergebnisse.

1. Es wurde eine Grenze aufgestellt, innerhalb welcher die Reduktion der Semikarbazone zu Semikarbaziden erfolgt.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!\rangle C = N — NH — CO — NH_2$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!\rangle CH — NH — NH — CO — NH_2$$

Damit zwei Wasserstoffatome sich an die ungesättigten Komplex

$$R — C - R'$$
$$\|$$
$$N —$$

anlagern, muss mindestens ein R C_6H_5— sein. Sind R und R′ beide aliphatische Reste, so ist das ganze System so positiv geworden, dass eine Addition der Wasserstoffatome nicht mehr erfolgt; das ist auch der Fall, wenn R′ eine lange aliphatische Kette vorstellt z. B.

$$R — C — CH_2 — CH_2 — COOC_2H_5$$
$$\|$$
$$N — NH — CO — NH_2$$

2. Die Semikarbazide haben ausgeprägt basischen Charakter und geben Formyl-, Acetyl und Nitrosoderivate.

3. Die Nitrosoderivate lösen sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe auf und besitzen sauren Charakter.

4. Formyl- und Acetylderivate lassen sich durch Alkalien in 1-3-5-Oxytriazole überführen, welche mit Metallen schön kristallisierende Salze liefern.

Zusammenstellung

der neu gefundenen und beschriebenen Körper.

1. Piperonalsemikarbazon.
2. Methylendioxybenzylsemikarbazid.
3. Acetyl-Methylendioxybenzylsemikarbazid.
4. Formyl-Methylendioxybenzylsemikarbazid.
5. 1-Methyl-3-Oxy-5-Methylendioxybenzyltriazol.
6. 3-Oxy-5-Methylendioxybenzyltriazol.
7. Methyl-Phenyl-Methansemikarbazid.
8. Acetyl-Methyl-Phenyl-Methansemikarbazid.
9. Formyl-Methyl-Phenyl-Methansemikarbazid.
10. 1-Methyl-3-Oxy-5-Methyl-Phenyl-Methantriazol.
11. 3-Oxy-5-Methyl-Phenyl-Methantriazol.
12. Benzophenonsemikarbazon.
13. Diphenylmethylsemikarbazid.
14. Acetyl-Diphenylmethylsemikarbazid.
15. Formyl-Diphenylmethylsemikarbazid.
16. Nitroso-Diphenylmethylsemikarbazid.
17. 1-Methyl-3-Oxy-5-Diphenylmethyltriazol.
18. 3-Oxy-5-Diphenylmethyltriazol.
19. Natriumsalz des 1-Methyl-3-Oxy-5-Diphenylmethyltriazols.
20. Desoxybenzoinsemikarbazon.
21. Phenyl-Benzylmethylsemikarbazid.
22. Acetyl-Phenyl-Benzylmethylsemikarbazid.
23. Formyl-Phenyl-Benzylmethylsemikarbazid.
24. o-Oxybenzylsemikarbazid.
25. Acetyl-o-Oxy-Benzylsemikarbazid.
26. Formyl-o-Oxy-Benzylsemikarbazid.

27. 1-Methyl-3-Oxy-5-o-Oxybenzyltriazol.
28. 3-Oxy-5-o-Oxybenzyltriazol.
29. 1-Methyl-3-Oxy-5-Benzyltriazol.
30. 3-Oxy-5-Benzyltriazol.
31. Valeraldehydsemikarbazon.
32. Menthonsemikarbazon.
33. Phenanthrenchinonmonosemikarbazon.
34. β-Benzoylpropionsäuresemikarbazon.
35. β-Benzoylpropionssäureäthylestersemikarbazon.

VITA.

Ich, Ernst Oestreicher, bin geboren am 16. Januar 1888 zu Rumburg in Böhmen, als Sohn des Fabrikbesitzers Julius Oestreicher und seiner Ehefrau Rosa geb. Kohn.

Ich besuchte die k. u. k. Staatsrealschulen in Göding in Mähren, Wien und Böhm. Leipa und legte an letztgenannter Schule im Juli 1906 die Maturitätsprüfung mit gutem Erfolge ab. Nach Absolvierung des Einj.-Freiw. Dienstes bezog ich im Herbst 1907 die k. u. k. technische Hochschule in Wien.

Ostern 1909 wurde ich an der Universität Basel immatritrikuliert, wo ich Ostern 1911 vorliegende Arbeit abschloss.

Ich besuchte die Praktika und Vorlesungen der Herren: In Wien: Vortmann, Suida, Bamberger, Finger, Czuber, Toula, Mache, Abel. — In Basel: A. Hagenbach, Th. Kozak, R. Rupe, Fr. Fichter.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich meinen verbindlichsten Dank.